

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-075767

(43)Date of publication of application : 24.03.2005

(51)Int.Cl.

C07C 69/736

C07C 67/56

G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 2003-307443

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.2003

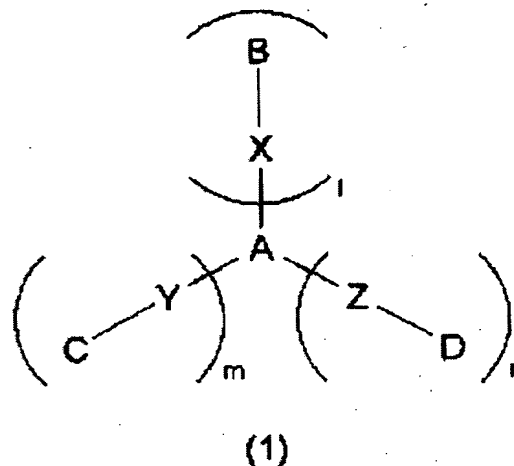
(72)Inventor : UEDA MITSURU  
ISHII HIROTOSHI

## (54) PHOTORESIST BASE AND METHOD FOR REFINING THE SAME, AND PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresist base enabling ultra-fine processing with extreme ultraviolet radiation or the like, and to provide a method for refining the same, and to provide a photoresist composition.

SOLUTION: The photoresist base comprises an extreme ultraviolet radiation-reactive organic compound of the general formula(1)( wherein, A is a central structure composed of 1-50C aliphatic group(s), 6-50C aromatic group(s), organic group(s) containing these groups at the same time or a cyclic-structured organic group where these groups are repeated; B to D are each an extreme ultraviolet radiation-reactive group, a group reactive to the action of a chromophore active to extreme ultraviolet radiation, a 1-50C aliphatic group or 6-50 aromatic group each containing these reactive groups, an organic group containing the above aliphatic or aromatic group at the same time or a substituent of branched structure; X to Z are each a single bond or ether linkage; l to n are each an integer of 0-5 meeting the relationship:  $l+m+n \geq 1$ ; wherein A to D may each contain a heteroatom-bearing substituent ).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-75767

(P2005-75767A)

(43) 公開日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C07C 69/736	C07C 69/736	2H025
C07C 67/56	C07C 67/56	4H006
G03F 7/004	G03F 7/004 5O3Z	
G03F 7/039	G03F 7/039 6O1	
H01L 21/027	H01L 21/30 5O2R	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 32 頁)		

(21) 出願番号 特願2003-307443 (P2003-307443)  
 (22) 出願日 平成15年8月29日 (2003. 8. 29)

(71) 出願人 000183646  
 出光興産株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 (74) 代理人 100086759  
 弁理士 渡辺 喜平  
 (72) 発明者 上田 充  
 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工  
 業大学内  
 (72) 発明者 石井 宏寿  
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1  
 Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC06  
 AD03 BE00 BE10 BF29 BG00  
 CB41 FA17  
 4H006 AA01 AA02 AB76 AB84 AD17  
 BB31 BB44 BJ50 BP30

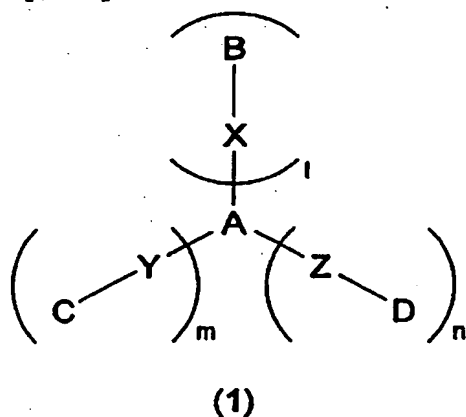
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物

## (57) 【要約】

【課題】 極端紫外光等による超微細加工が可能な、フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 塩基性不純物の含有量が10ppm以下である、下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材。

【化1】



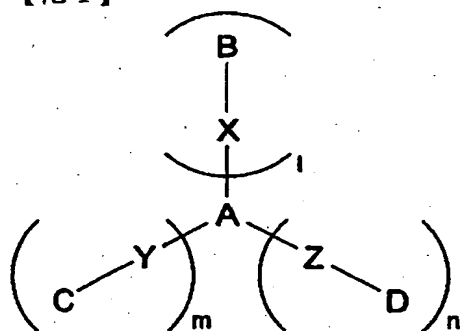
[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これらを同時に

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

塩基性不純物の含有量が 10 p.p.m 以下である、下記一般式 (1) で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材。

## 【化 1】



(1)

【式中、Aは、炭素数 1～50 の脂肪族基、炭素数 6～50 の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C 及び D は、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数 1～50 の脂肪族基、炭素数 6～50 の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y 及び Z は、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m 及び n は、相互に独立な、 $l+m+n \geq 1$  を満たす 0～5 の整数であり、A、B、C 及び D は、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。】

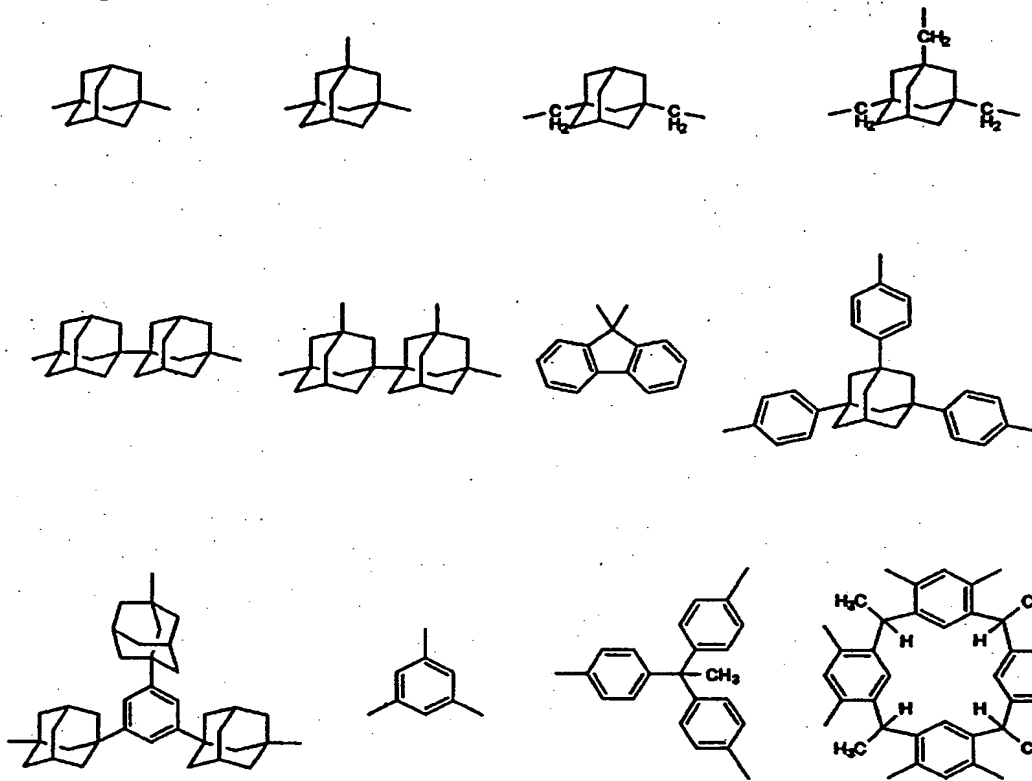
## 【請求項 2】

前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が 2 nm 以下である請求項 1 に記載のフォトレジスト基材。

## 【請求項 3】

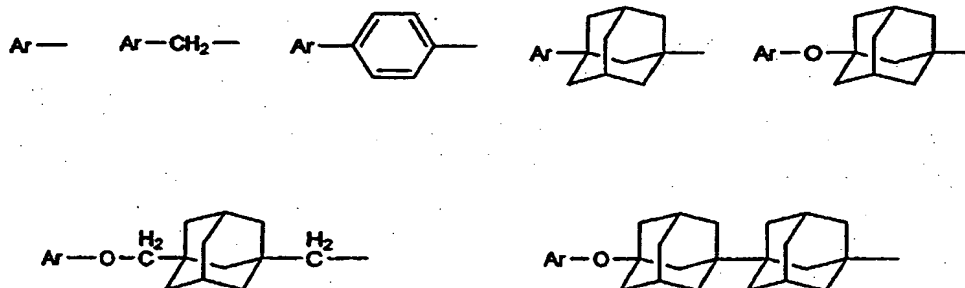
前記 A が、

## 【化2】



で表される有機基であり、  
前記B、C及びDが、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に  
対し反応性を有する基、又は

## 【化3】



〔Arは、RO-及び／又はROCO-（R、RO-及びROCO-は、極端紫外光反応性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である）で置換されたフェニル基又はナフチル基である。〕

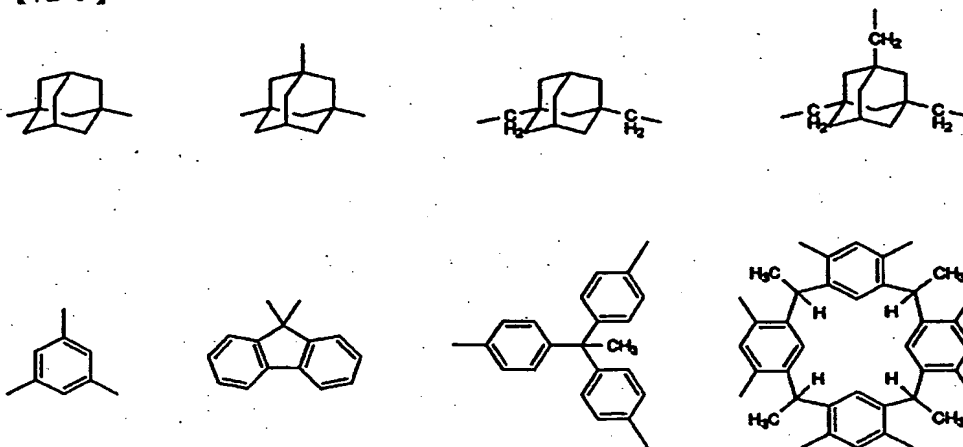
で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項1又は2に記載のフォトレジスト基材

## 【請求項4】

前記Aが、

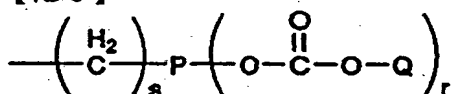
## 【化4】



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、

## 【化5】



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

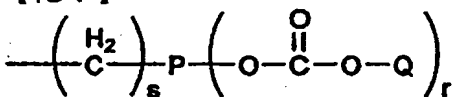
で表される有機基、又は

## 【化6】



[Arは、RO-及び/又はROCO- (Rは、水素、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は

## 【化7】



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

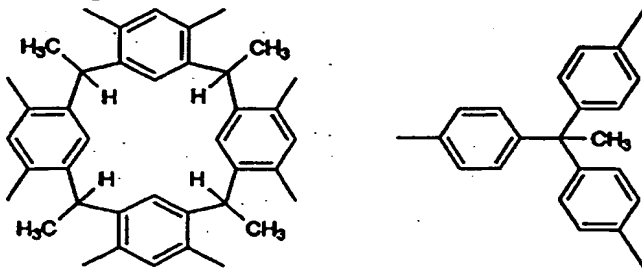
で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項3に記載のフォトレジスト基材。

## 【請求項5】

前記Aが、

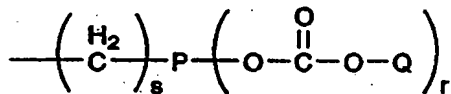
【化 8】



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は

【化 9】



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

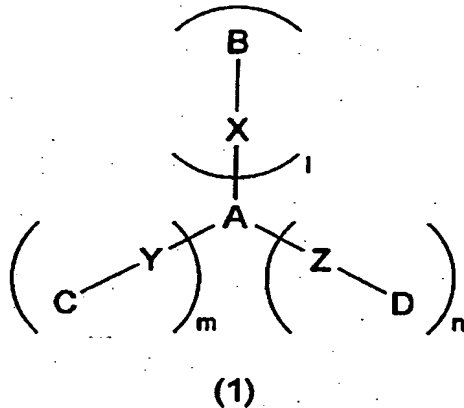
で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項4に記載のフォトレジスト基材。

【請求項 6】

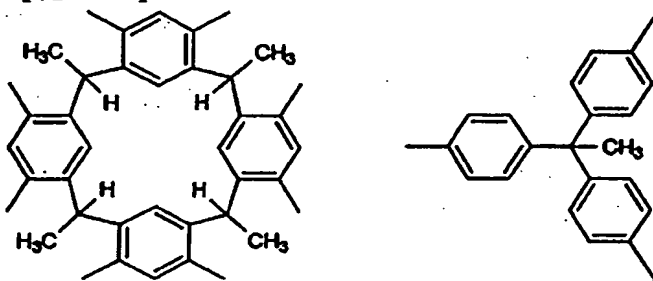
塩基性不純物の含有量が10ppm以下である、下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材。

【化 10】



[式中、Aは、

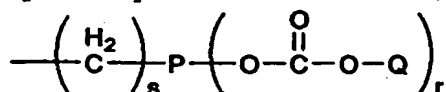
【化 11】



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、

【化 1 2】



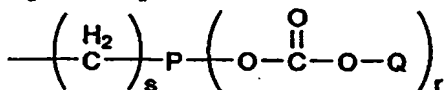
【Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。】

で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。】

【請求項7】

前記

【化 1 3】



で表される有機基が、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基、又は3,5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基である請求項4～6のいずれか一項に記載のフォトレジスト基材。

【請求項8】

前記放射線が、極端紫外光又は電子ビームである請求項6又は7に記載のフォトレジスト基材。

【請求項9】

前記B、C及びDのうち、少なくとも一つが水素原子であり、前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項1～8のいずれか一項に記載のフォトレジスト基材。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか一項に記載のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

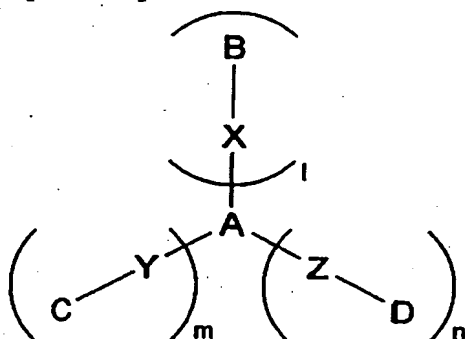
【請求項11】

さらに、光酸発生剤を含む請求項10に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項12】

下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法。

【化 1 4】



(1)

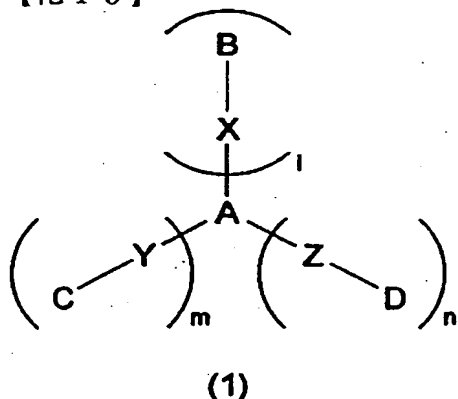
【式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1、m及びnは、相互に独立な、1+m+n≥1を満たす0～5

の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

【請求項13】

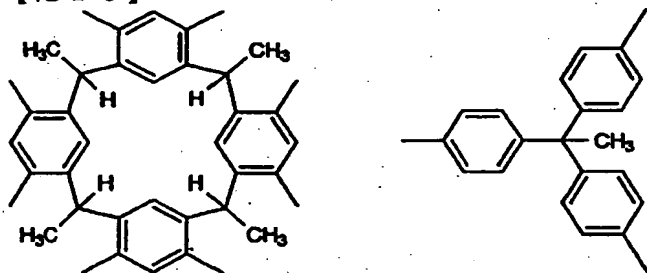
下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法。

【化15】



[式中、Aは、

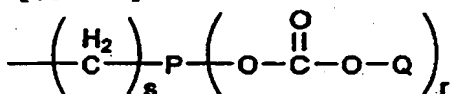
【化16】



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、

【化17】



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、l+m+n=3又は8である。]

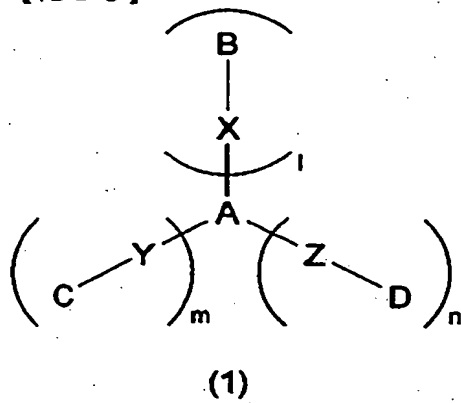
【請求項14】

前記酸性水溶液が、酢酸水溶液である請求項12又は13に記載のフォトレジスト基材の精製方法。

【請求項15】

塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることによる、下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材の放射線感度向上方法。

## 【化18】

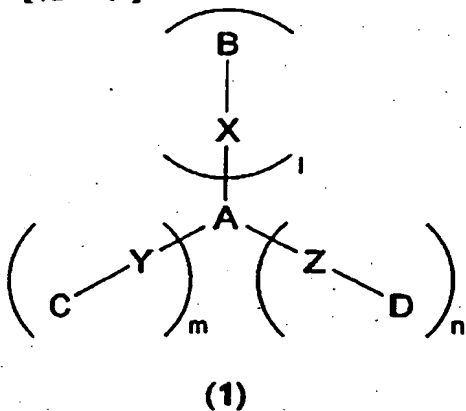


〔式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m及びnは、相互に独立な、 $1+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。〕

## 【請求項16】

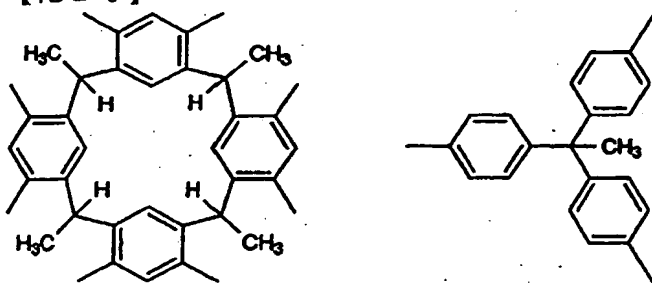
塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることによる、下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材の放射線感度向上方法。

## 【化19】



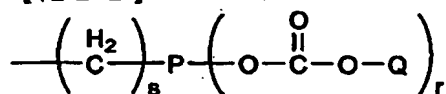
〔式中、Aは、

## 【化20】



で表される有機基であり、  
B、C及びDは、相互に独立な、

【化 2 1】



〔Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。〕

で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。〕

【請求項 17】

請求項10又は11に記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

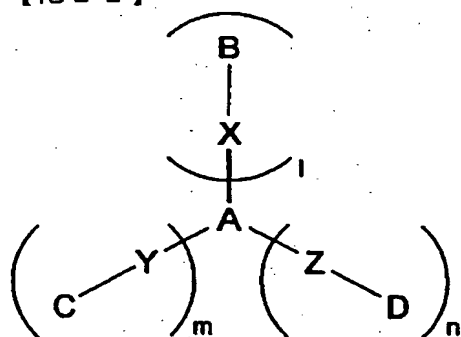
【請求項 18】

請求項10又は11に記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

【請求項 19】

塩基性不純物の含有量が10ppm以下である、下記一般式(1)で表される有機化合物

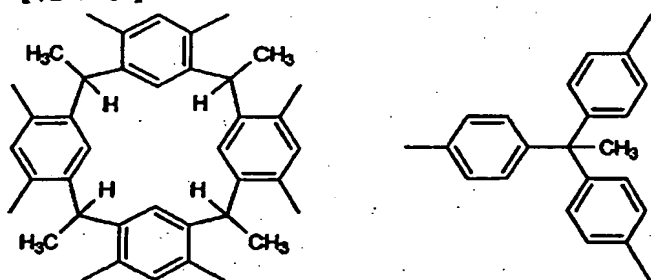
【化 2 2】



(1)

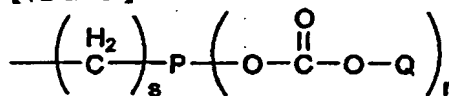
〔式中、Aは、

【化 2 3】



で表される有機基であり、  
B、C及びDは、相互に独立な、

【化 2 4】



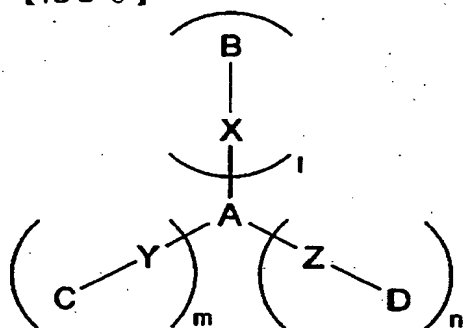
〔Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。〕

で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。〕

【請求項 20】

下記一般式(1)で表される有機化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理する有機化合物の精製方法。

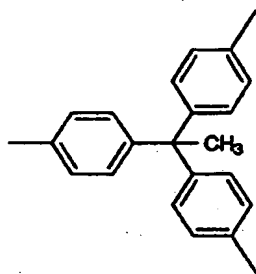
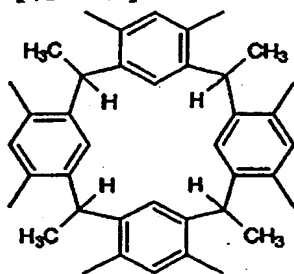
【化 2 5】



(1)

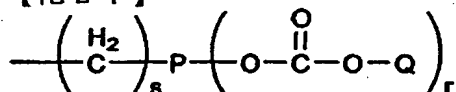
【式中、Aは、

【化 2 6】



で表される有機基であり、  
B、C及びDは、相互に独立な、

【化 2 7】



【Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。】

で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体等の電気・電子分野や光学分野等で用いられるフォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

極端紫外光(Extreme Ultra Violet、EUV)、真空紫外光、電子ビーム、イオンビーム等によるリソグラフィー、特に極端紫外光又は電子ビームによるリソグラフィーは、半導体等の製造において、高生産性の超微細加工方法として有用である。また、極端紫外光や電子ビームによる100nm以細、特に50nm以細の加工に対応した高感度、高解像度のフォトレジストを開発することが求められている。これらリソグラフィーにおいて使用するフォトレジストは、所望する微細パターンの生産性、解像度等の観点から、その感度を向上させることが欠かせない。

【0003】

極端紫外光による超微細加工の際に用いられるフォトレジストとしては、例えば、公知のKrFレーザーによる超微細加工の際に用いられていた化学増幅型ポリヒドロキシスチレン系フォトレジストが挙げられる。このレジストでは、50nm程度までの微細加工が

可能であることが知られている（例えば、非特許文献1参照。）。しかし、このレジストでは、極端紫外光による超微細加工の最大のメリットである50nm以下のパターンを作成すると、コントラストが低い、ラインエッジラフネスが大きい、レジスト感度が低い、レジストアウトガスが多い等の問題が生じてしまうため、極端紫外光本来の性能を十分に引き出しているとは言えなかった。このような背景から、より高性能の極端紫外光用フォトレジストを開発することが求められていた。

#### 【0004】

この求めに応じ、他のレジスト化合物と比較して、光酸発生化合物が高濃度である化学増幅ポジ型フォトレジストを用いる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、この方法では、実施例において、ヒドロキシスチレン/スチレン/ｔ-ブチルアクリレートからなるターポリマーからなる基材、全固形分中の少なくとも約5重量%のジ（ｔ-ブチルフェニル）ヨードニウムオルトトリフルオロメチルスルフォネートからなる光酸発生剤、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド乳酸塩及び乳酸エチルからなるフォトレジストに関して、極端紫外光を用いた場合の感度やラインエッジラフネス、作成ライン幅等の具体的結果が例示されていなかった。従って、これらの結果については、ラインエッジラフネスの観点から、電子線を用いた場合で例示された100nmまでの加工が限界であると考えられた。これは光酸発生剤の過剰添加による基材の過剰反応、即ち、非露光部への酸の過剰拡散が原因と推定される。

#### 【0005】

一方、電子ビームによる微細加工は、生産性の面では極端紫外光に劣るが、マスクを使用する必要がないため、生涯生産枚数の少ない特殊半導体を製造する場合に適している。電子ビーム用のフォトレジストとしては、ポジ型、ネガ型ともに多種が提案されており、集束半径が十分小さい電子線照射装置を用いれば、8nm幅の孤立ラインの作成も可能とされている。しかし、その際のラインエッジラフネスは、基材として含まれる高分子化合物の分子形状が反映されてしまうため、十分小さくなっているとは言えないのが現状である。

#### 【0006】

半導体加工の微細化の進展に伴い、ラインエッジラフネスの要求値はより厳しくなっている。しかし、上述したように、高分子化合物を基材とする従来のフォトレジストでは、その分子形状がラインエッジラフネスに反映されてしまう。従って、50nm以下の超微細加工の領域において、例えば、3nm以下にラインエッジラフネスを抑えて加工を行うことは、基材として、数十nm程度の分子サイズを有する高分子化合物を使用する場合は理論上困難であった。

【非特許文献1】「次世代EUVL (Extreme Ultra-Violet Lithography) 技術調査研究」、平成12年度調査報告書 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託事業

【特許文献1】特開2002-055457号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、極端紫外光等による超微細加工が、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、合成時に用いたため残留したり、人体や環境から混入したりするアンモニア、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等の塩基性不純物が、フォトレジストの感度低下に起因することを突き止めた。

特に、フォトレジストにおいて、極端紫外光がフォトレジスト層を通過する際の吸収度が高く、光源の強度が低い場合には、光酸発生剤を高濃度にすることがあるが、これに塩基性不純物が微量でも混入すると、酸発生剤から発生したプロトンと中和するため所望の

反応が進行しなくなる。

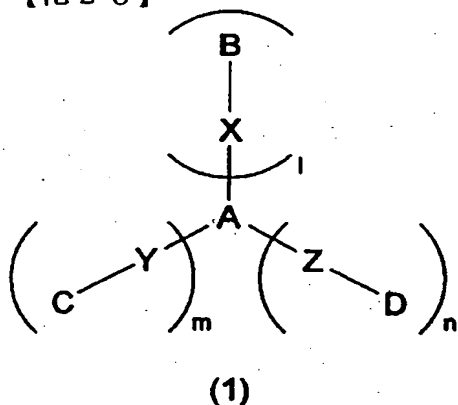
本発明者らは、新規な優れたフォトレジスト基材を合成し、既に特願2003-112458で出願している。さらに、本発明者らは、これらフォトレジスト基材を精製して、塩基性不純物を一定値以下まで除くと、感度が劇的に上昇することを見出し、本発明を完成させた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第一の態様によれば、塩基性不純物の含有量が10ppm以下である、下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材が提供される。

【化28】

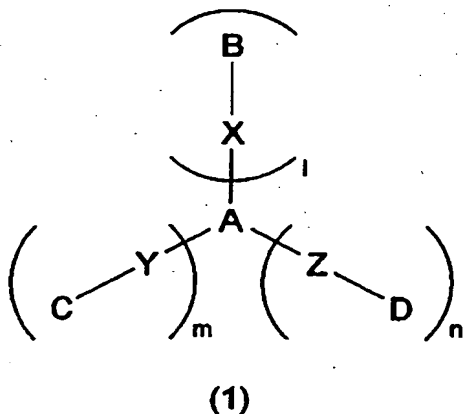


[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m及びnは、相互に独立な、 $l+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

【0009】

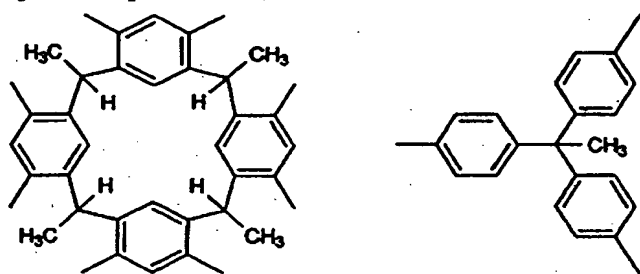
本発明の第二の態様によれば、塩基性不純物の含有量が10ppm以下である、下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材が提供される。

【化29】



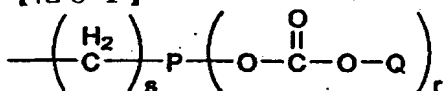
[式中、Aは、

【化30】



で表される有機基であり、  
B、C及びDは、相互に独立な、

【化31】



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、l+m+n=3又は8である。]

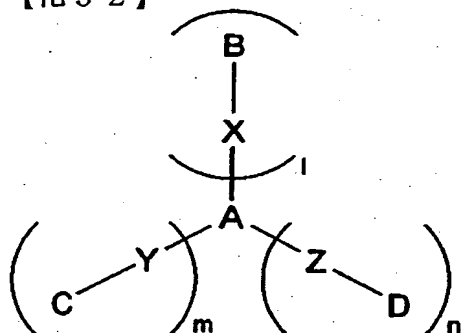
【0010】

本発明の第三の態様によれば、上記のフォトレジスト基材を含む固形分と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物が提供される。

【0011】

本発明の第四の態様によれば、下記一般式(1)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法が提供される。

【化32】



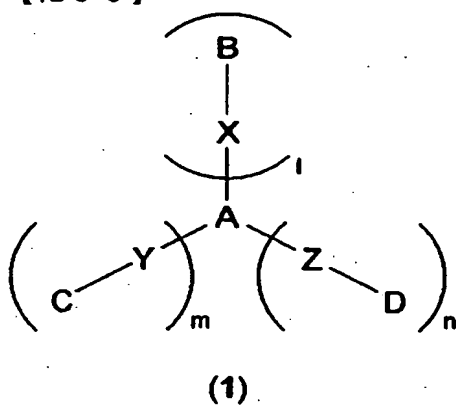
(1)

[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m及びnは、相互に独立な、l+m+n≧1を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでもよい。]

【0012】

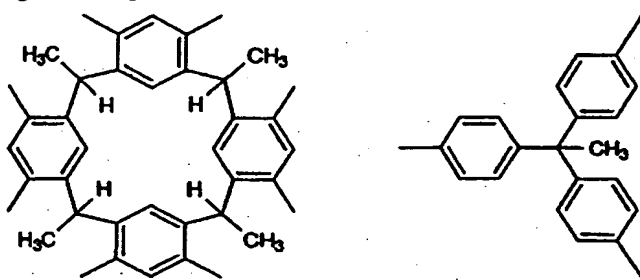
本発明の第五の態様によれば、下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するフォトレジスト基材の精製方法が提供される。

【化 3 3】



[式中、A は、

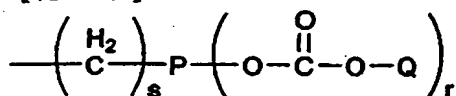
【化 3 4】



で表される有機基であり、

B、C 及び D は、相互に独立な、

【化 3 5】



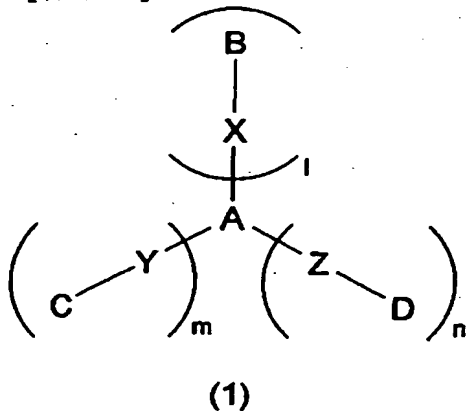
[P は、炭素数 6 ～ 20 の (r + 1) 価の芳香族基であり、Q は、炭素数 4 ～ 30 の有機基であり、r は、1 ～ 10 の整数であり、s は、0 ～ 10 の整数である。]

で表される有機基であり、l + m + n = 3 又は 8 である。]

【0013】

本発明の第六の態様によれば、塩基性不純物の含有量を 10 ppm 以下にすることによる、下記一般式 (1) で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材の放射線感度向上方法が提供される。

【化 3 6】



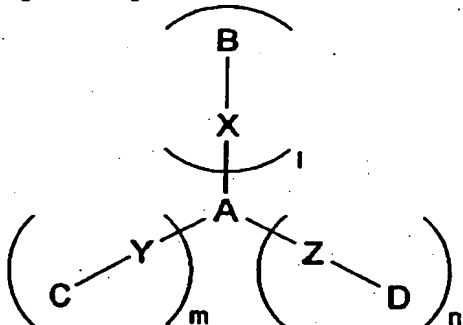
[式中、A は、炭素数 1 ～ 50 の脂肪族基、炭素数 6 ～ 50 の芳香族基、前記脂肪族基及

び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、前記脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m及びnは、相互に独立な、 $l+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

【0014】

本発明の第七の態様によれば、塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることによる、下記一般式(1)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材の放射線感度向上方法が提供される。

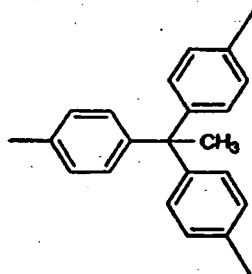
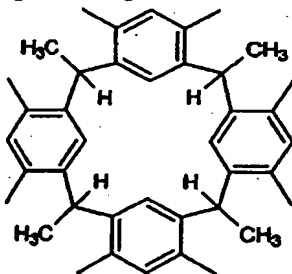
【化37】



(1)

[式中、Aは、

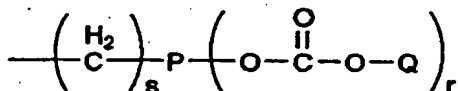
【化38】



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、

【化39】



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、 $l+m+n=3$ 又は8である。]

【0015】

本発明の第八の態様によれば、上記のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法が提供される。

【0016】

本発明の第九の態様によれば、上記のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置が提供される。

【0017】

2

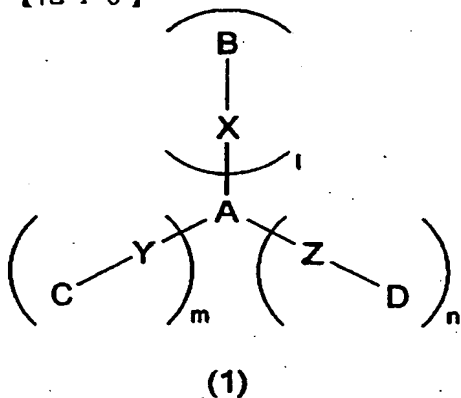
3

4

5

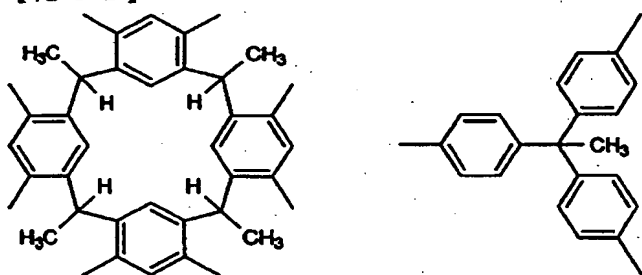
本発明の第十の態様によれば、塩基性不純物の含有量が10 ppm以下である、下記一般式(1)で表される有機化合物が提供される。

【化40】



[式中、Aは、

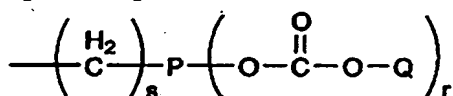
【化41】



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、

【化42】



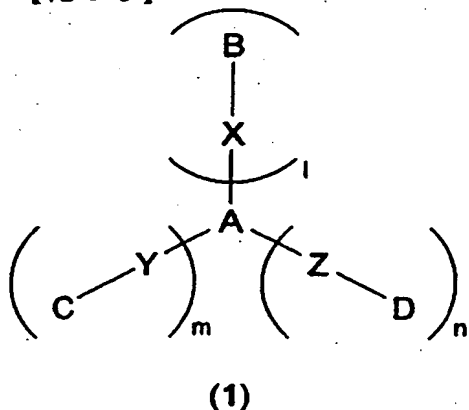
[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、 $l+m+n=3$ 又は8である。]

【0018】

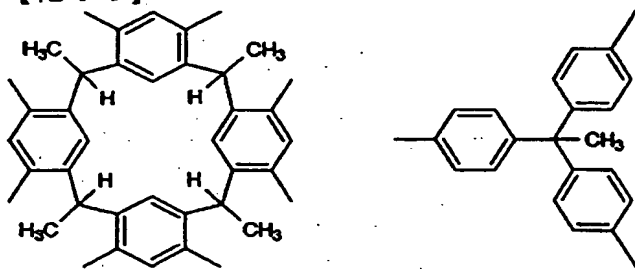
本発明の第十一の態様によれば、下記一般式(1)で表される有機化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理する有機化合物の精製方法が提供される。

【化43】



[式中、Aは、

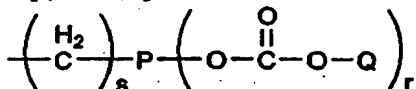
【化44】



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、

【化45】



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、1+m+n=3又は8である。]

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、極端紫外光等による超微細加工が、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその精製方法、並びにフォトレジスト組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明のフォトレジスト基材について説明する。

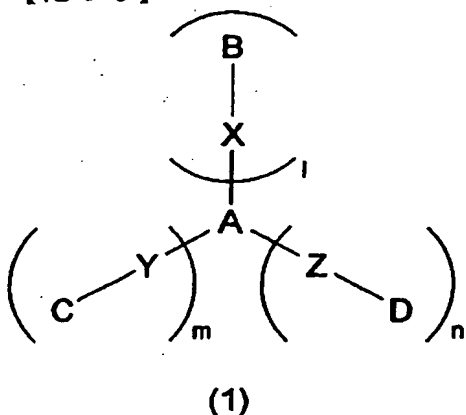
本発明のフォトレジスト基材は、下記一般式(1)で表される有機化合物からなる。この化合物は、感放射線性である。

ここで、放射線とは、波長が10～300nmの紫外光、具体的には、極端紫外光及び真空紫外光、又は電子ビーム、イオンビーム等を意味する。

本発明で用いる化合物は、好ましくは、極端紫外光及び／又は電子ビーム反応性であり、より好ましくは極端紫外光反応性である。尚、これらの化合物は、これら以外の一般的な放射線(例えば、赤外光、可視光紫外光、紫外光(g線、i線等)、X線等)にも反応することができる。

【0021】

【化46】



(1)

【0022】

[式中、Aは、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、又はこれらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B、C及びDは、相互に独立な、感放射線性基、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又はこれらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、l、m及びnは、相互に独立な、 $l+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A、B、C及びDは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

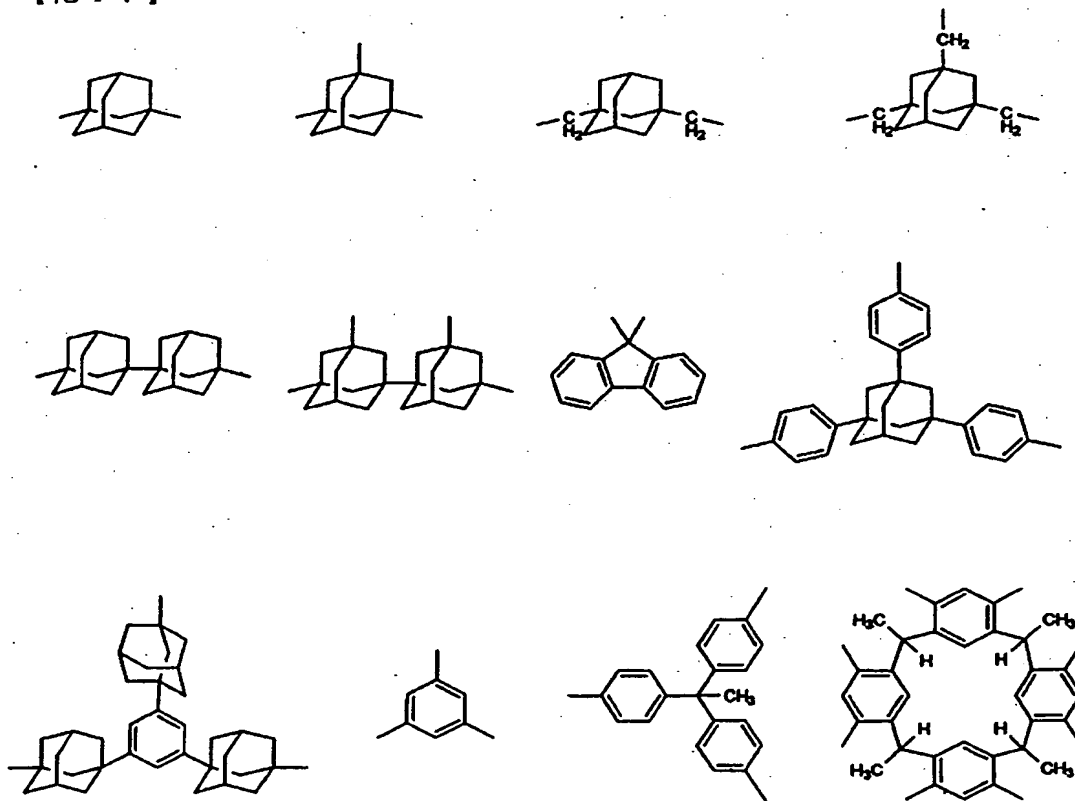
#### 【0023】

中心構造Aにおいて、炭素数1～50の脂肪族基としては、例えば、メチル基、メチレン基、エチル基、ドデシル基等の直鎖状脂肪族基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の分岐状脂肪族基、シクロヘキシル基、ノルボルネニル基、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ビアダマンチル基等の環状脂肪族基等が挙げられる。炭素数6～50の芳香族基としては、例えば、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、フルオレン基、アルキル芳香族基等が挙げられる。これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基としては、例えば、アダマンチル基及びメチレン基、アダマンチル基及びフェニレン基を同時に含む基等が挙げられる。これらの基が繰り返された環状構造の有機基としては、例えば、カリックス[4]レゾルシナレン等のカリックスアレン類等が挙げられる。ヘテロ原子を有する置換基としては、例えば、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基等のアセタール基、カルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、t-ブチルエステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基、アミド基、イミド基、ピリジル基等が挙げられる。中心構造Aは、単一の上記有機基からなってもよく、また、同一又は異なる上記有機基が複数個結合した基からなってもよい。

#### 【0024】

中心構造Aの具体例としては、以下に示す有機基が挙げられる。

#### 【化47】



## 【0025】

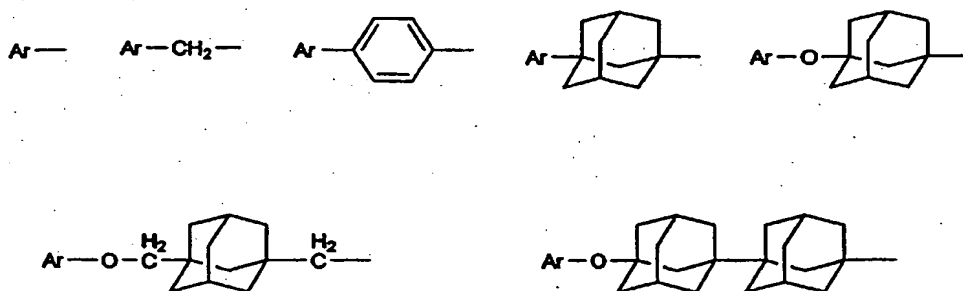
B～Dは、放射線の照射により反応性を示す置換基（感放射線性基）、放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、又はこれらを含む置換基である。これら置換基B～Dにおいて、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これら脂肪族基及び芳香族基を同時に含む有機基、並びにヘテロ原子を有する置換基としては、中心構造Aと同様の基が挙げられる。また、分岐構造からなる置換基としては、例えば、デンドロンに代表される基が挙げられる。置換基B～Dの中心構造A上の置換位置は特に限定されない。

B、C及びDのうち、少なくとも一つは水素原子であることが好ましい。

## 【0026】

置換基B～Dの具体例としては、以下に示す有機基、及び後述する感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基R、RO-及びROCO-が挙げられる。

## 【化48】



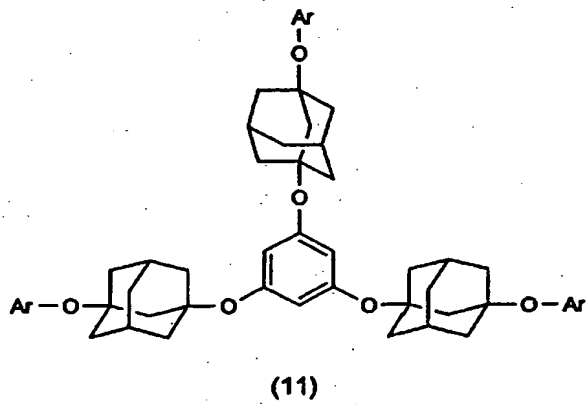
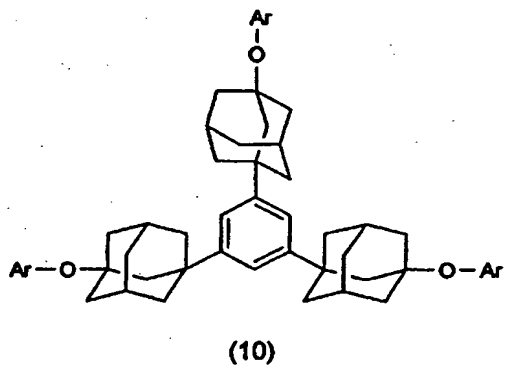
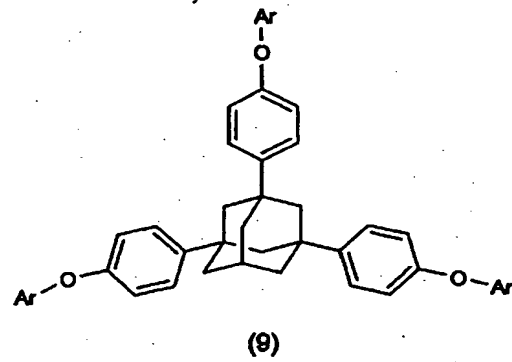
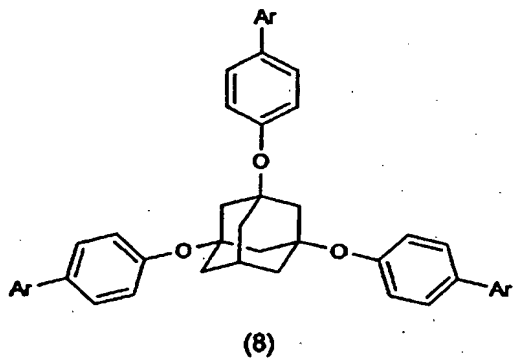
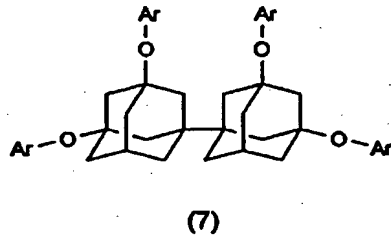
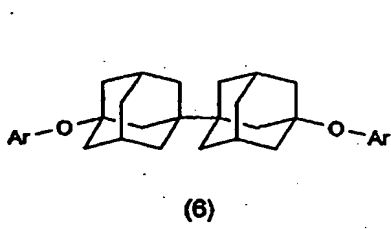
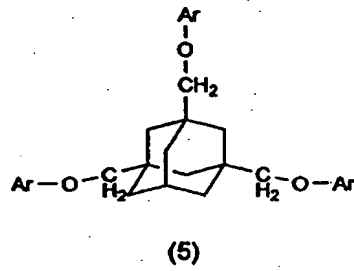
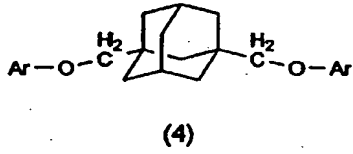
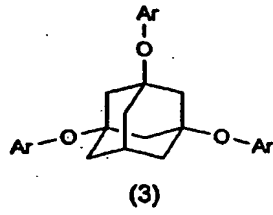
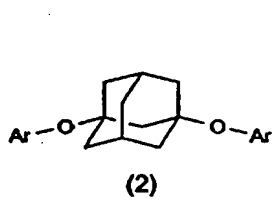
[Arは、RO-及び／又はROCO-（R、RO-及びROCO-は、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基である）で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

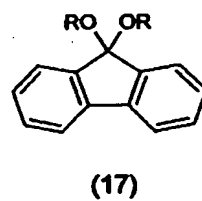
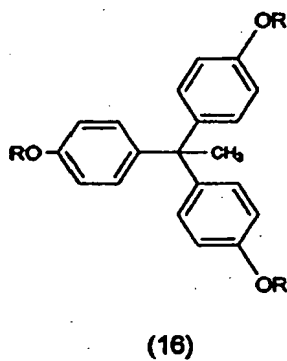
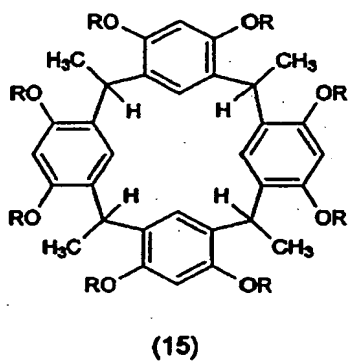
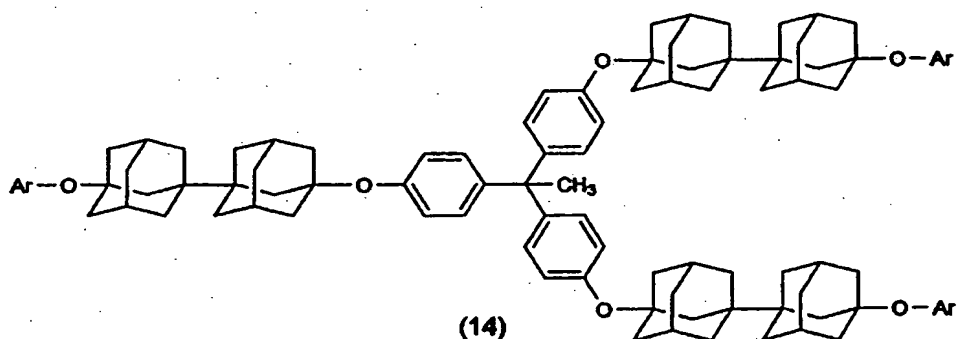
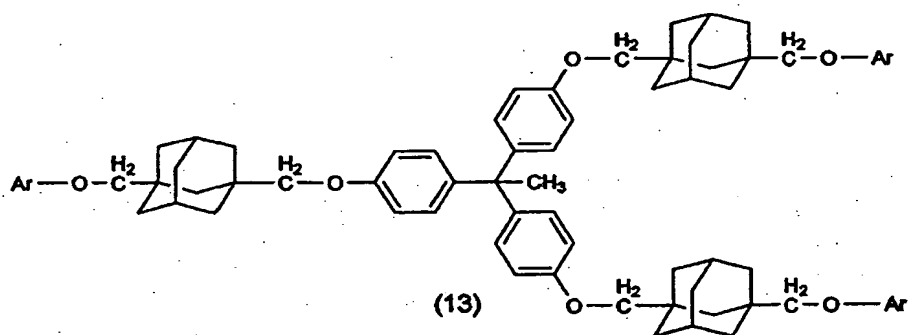
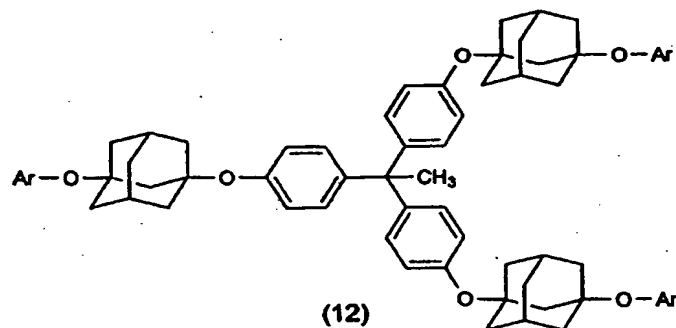
## 【0027】

本発明で用いる化合物としては、具体的に、下記式(2)～(17)の化合物及びこれらの位置異性体等が挙げられる。

## 【0028】

【化 4 9】



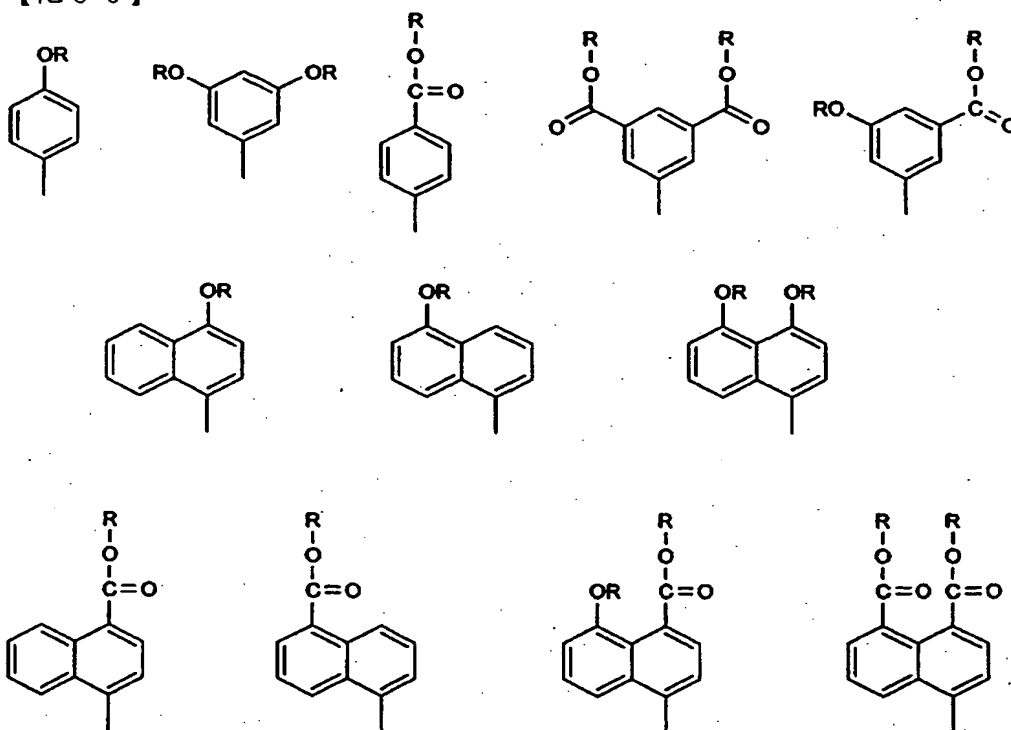


【0029】

上記式(2)～(14)において、置換基Arは、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基R、RO-及びROCO-（後述）を含んでいれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、以下に示す置換基及びこれらの位置異性の置換基等が挙げられる。置換基Arは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0030】

## 【化50】

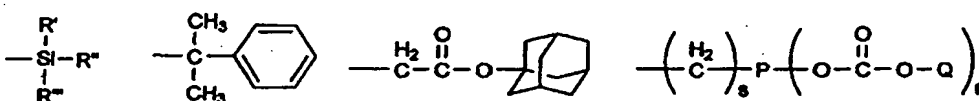
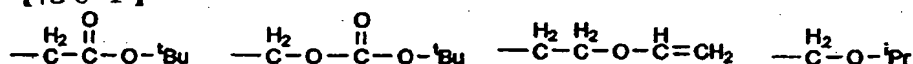


## 【0031】

上記式(15)～(17)及び上記置換基 $A_r$ において、置換基 $R$ 、 $RO-$ 及び $ROC(=O)-$ は、感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基であれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、 $R$ として例示すると、水素；*tert*-ブチル基、アダマンチル基等の三級炭化水素基；*tert*-ブトキシカルボニル基等の、 $RO-$ 基が炭酸エステル基を構成する置換基；メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基等の、 $RO-$ 基がアセタール基を構成する置換基の他、 $R$ として以下に示す置換基等が挙げられる。置換基 $R$ は、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

## 【0032】

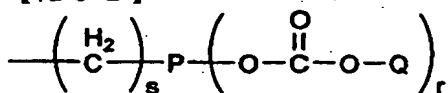
## 【化51】



【式中、 $R'$ 、 $R''$ 及び $R'''$ は、相互に独立な、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基又は芳香族基であり、 $P$ は、炭素数6～20の $(r+1)$ 価の芳香族基であり、 $Q$ は、炭素数4～30の有機基であり、 $r$ は、1～10の整数であり、 $s$ は、0～10の整数である。】

## 【0033】

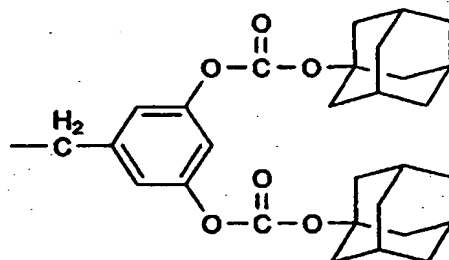
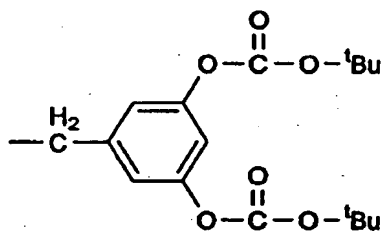
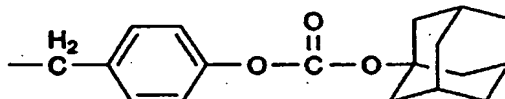
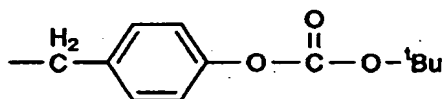
## 【化52】



で表される有機基において、芳香族基P、有機基Qの炭素数は、好ましくは、それぞれ6～10、4～20であり、r、sは、それぞれ好ましくは、1～5、0～3である。

具体的には、以下の有機基が挙げられる。

## 【化53】



## 【0034】

本発明で用いる化合物は、塩基性不純物（例えば、アンモニア、Li、Na、K等のアルカリ金属イオン、Ca、Ba等のアルカリ土類金属イオン等）の含有量が10ppm以下、好ましくは2ppm以下である。

塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることにより、この化合物からなるフォトレジスト基材の放射線に対する感度が劇的に向上し、その結果、フォトレジスト組成物のリソグラフィーによる微細加工パターンが好適に作製可能となる。

## 【0035】

本発明で用いる化合物は、好ましくは、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズより小さく、好ましくは、5nm以下、より好ましくは2nm以下である。

尚、平均直径は、半経験的軌道法プログラムパッケージMOPAC9.7のAM1法で構造最適化を行って得られた構造で、その構造が占める空間のファンデルワールス半径基準の体積を真球と仮定した際の直径として定義される。

## 【0036】

本発明で用いる化合物は、公知の反応を組合せて合成することができる。このとき、化合物中に不純物が含まれている場合には、公知の方法により、適宜分離、精製を行うことができる。

本発明では、この化合物を、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理して精製することにより、塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることができる。このとき、酸性水溶液及びイオン交換樹脂の種類は、除去すべき塩基性不純物の量や種類、あるいは処理すべき化合物の種類等に応じて、最適なものを適宜選択することが可能である。本発明では、好ましくは酸性水溶液として、濃度が0.01～10モル/リットルの酢酸水溶液を用い、イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂を用いる。特に好ましくは、酸性水溶液として酢酸水溶液を用いて洗浄した後に、カチオン交換樹脂で処理して精製する。

## 【0037】

このような化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光や電子ビームによる超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

即ち、本発明で用いる化合物は、フォトレジスト基材として使用する条件、通常は室温

下において、上述したようにアモルファス状態となるため、基材として用いると、フォトレジスト組成物としての塗布性やフォトレジスト膜としての強度の点で好ましい。

また、上述の通り、本発明で用いる化合物は、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズ、具体的には、100 nm以下、特に50 nm以下のサイズにおいて求められているラインエッジラフネスの値よりも小さい。そのため、基材として用いると、極端紫外光や電子ビームによる超微細加工の特徴である20～50 nmの加工に用いたときに、ラインエッジラフネスを、2 nm、好ましくは1 nm以下(3σ)に抑制することができる。

#### 【0038】

このような化合物をフォトレジスト基材として用いる場合には、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。さらに、任意の置換基により複数を結合してなる化合物を一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

#### 【0039】

本発明のフォトレジスト基材は、フォトレジスト組成物の一成分として使用することができる。

本発明の組成物は、上述した化合物からなるフォトレジスト基材を含む固形分と、この固形分を溶解するための溶媒とを含む液体状組成物である。本発明では、超微細加工を施す基板等に、フォトレジストを均一に塗布するため、液体状組成物にすることが必要である。

#### 【0040】

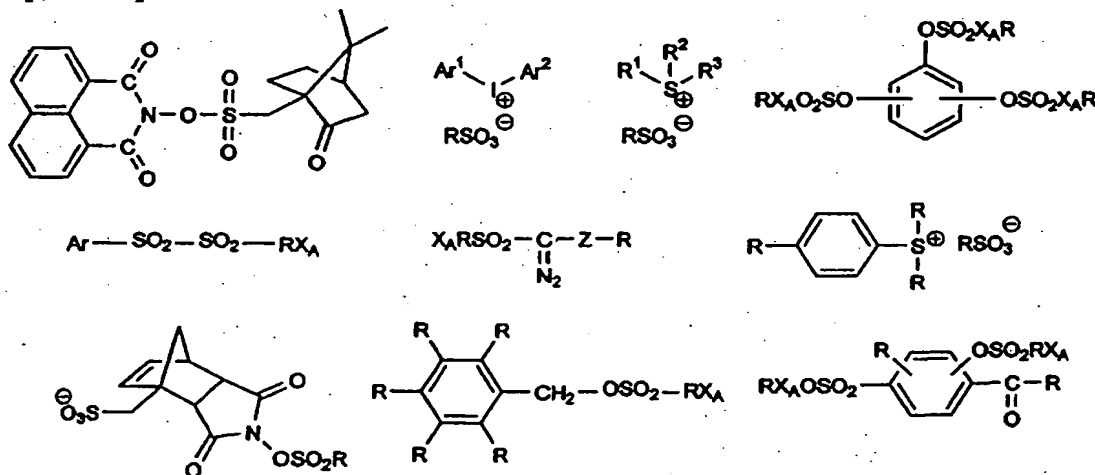
本発明の感放射線性基を含む基材には、放射線に対して活性なクロモフォアが含まれており、単独でフォトレジストとしての能力を示すことができるため、固形分中に特に添加剤を加える必要はないが、フォトレジストとしての性能を増強させた方がよい場合や、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基を含む基材を用いる場合等には、必要に応じて、クロモフォアとして光酸発生剤(PAG)や光塩基発生剤(PBG)等を添加することができる。

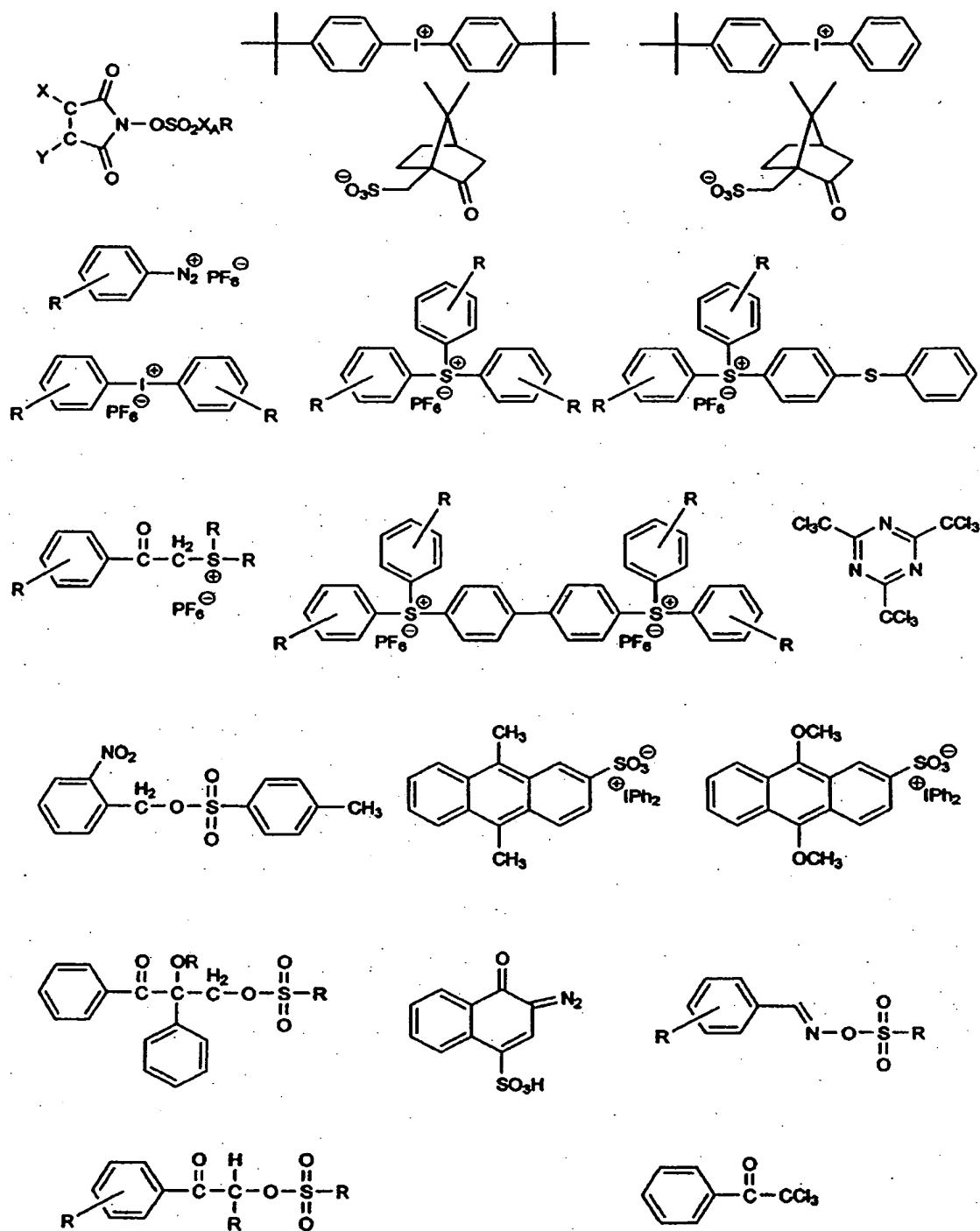
#### 【0041】

PAGとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。

#### 【0042】

#### 【化54】



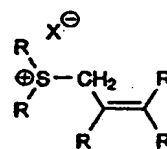
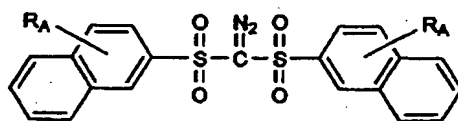
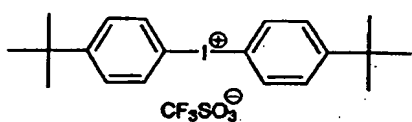
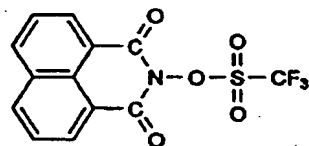
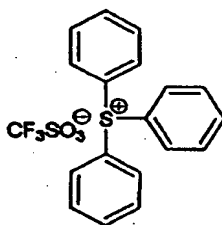
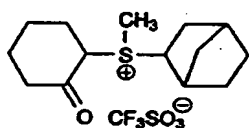
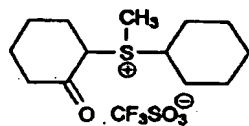
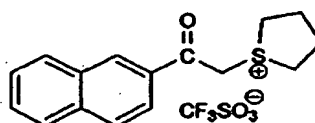
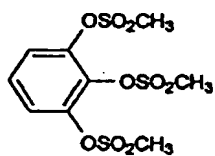
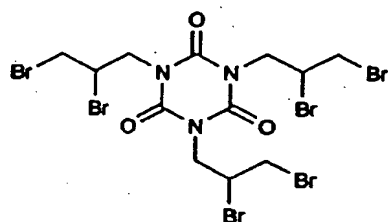
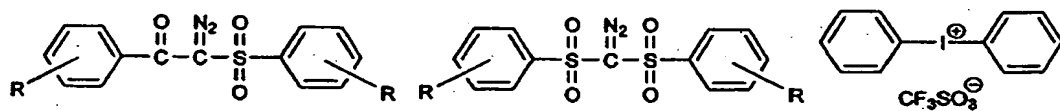
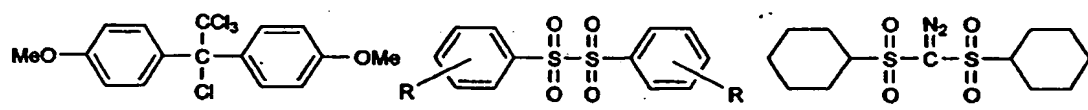


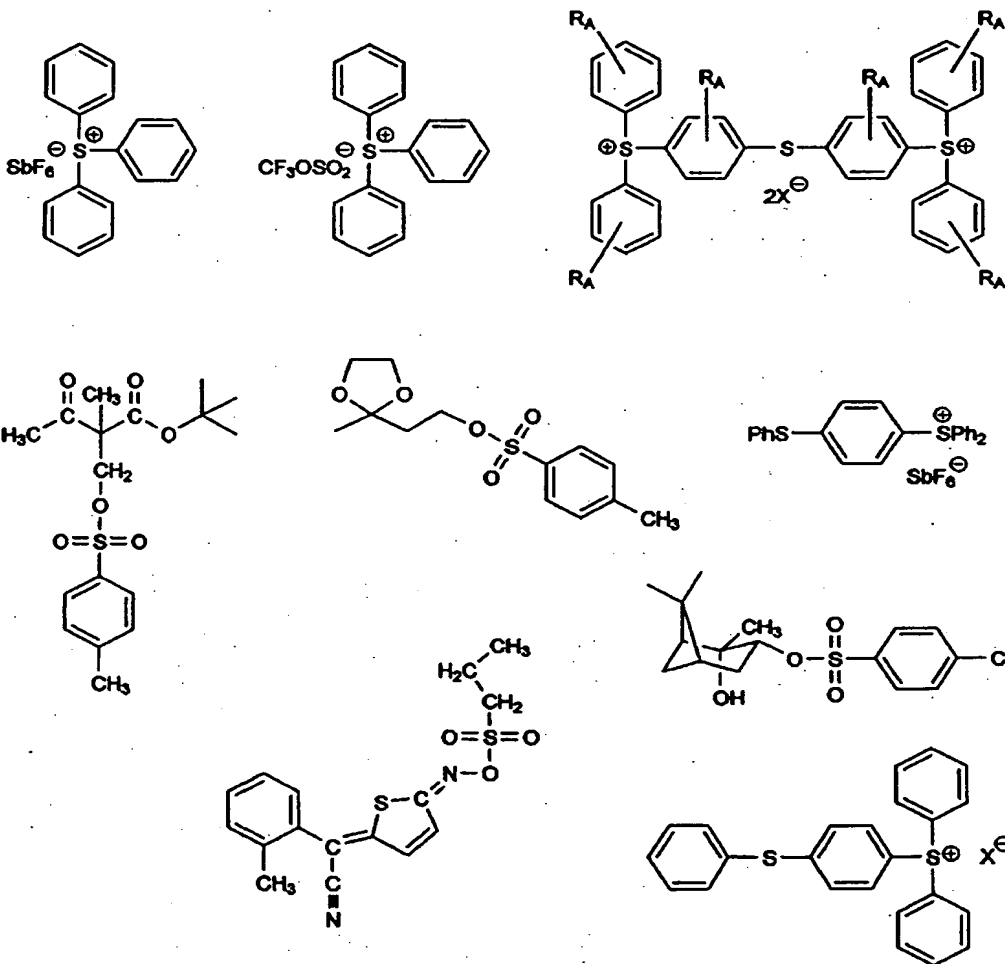
10

21

3

4





10

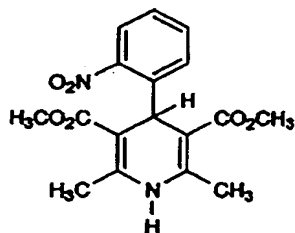
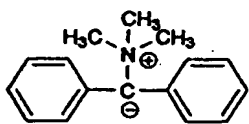
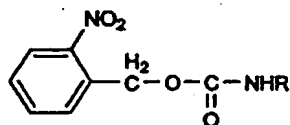
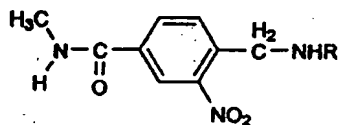
20

## 【0043】

PBGとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。また、クロモフォアとしてPBGを用いる場合は、基材に含まれる塩基性不純物の割合を勘案し、過剰にPBGを加えている状況になって、反応性が制御できなくならないようにその添加量を適宜調整することができる。

## 【0044】

## 【化55】



## 【0045】

5

本発明では、その効果を損なわない範囲で、PAGやPBG以外に、さらに必要に応じて、水酸化テトラブチルアンモニウム及びその塩等の塩基、抗光条剤、可塑剤、スピード促進剤、感光剤、増感剤、酸増殖機能材料、エッチング耐性増強剤等を添加することができる。

#### 【0046】

固形分中の各成分は、一種単独であってもよく、同一又は異なる機能を持つ成分の複数の混合物であってもよく、また、これら各成分の前駆体の混合物であってもよい。また、固形分の組成や固形分中の各成分の配合比については、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。一般的には、従来のフォトレジストと同様の配合比等にすればよい。

#### 【0047】

溶媒としては、フォトレジスト用溶媒として一般に用いられているものが使用できる。具体的には、2-メトキシエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル（2-メトキシエタノール）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート等のグリコール類、乳酸エチル、乳酸メチル等の乳酸エステル類、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等のプロピオネート類、メチルセルソルブアセテート等のセルソルブエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類等が挙げられる。これらは、基材の溶媒に対する溶解度、製膜性等に応じて適宜選択することができる。

#### 【0048】

組成物中の固形分の割合は、組成物の全重量の1～40重量%とするのが一般的である。ただし、この割合は、基材の種類に応じて適宜調節することができる。

#### 【0049】

本発明の組成物は、例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の方法により、シリコンウェーハ等の基板上、又はシリコンウェーハに形成された任意の被加工層に均一に塗布される。塗布後は、溶媒を除くため、フォトレジストコーティング層が不粘着層になるまで、例えば、80～160℃に加熱して乾燥するのが一般的である。ただし、加熱条件は、基材の種類等に応じて適宜調節することができる。

次に、フォトレジストコーティング層が不粘着性になった基板を、放射線により、フォトマスクを通して露光し、フォトレジストコーティング層の露光領域と、非露光領域との間における溶解度の相違を造り、又は向上させるために、露光後にベークし、その後、レリーフイメージを形成するため、アルカリ現像液等で現像する。このような操作により、基板上に超微細加工されたパターンが形成される。

#### 【0050】

本発明のフォトレジスト基材及びその組成物を用いて極端紫外光や電子ビームによる超微細加工を行えば、100nm以細、特に50nm以細の孤立ライン、ライン/スペース(L/S)=1/1、ホール等のパターンを、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

これにより、ULSI等の半導体装置の性能を飛躍的に向上させることができる。

#### 【実施例】

#### 【0051】

次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。尚、基材の平均直径は、上記の方法により求めた。

#### 【0052】

##### 実施例1

#### 【フォトレジスト基材】

##### (1) カリックスー[4]-レゾルシナレンの合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した三口フラスコ（容量500ミリリットル）に、窒素気流下で、レゾルシノール（33g、300ミリモル）と、アセトアルデヒド（17ミリリットル、300ミリモル）を封入し

た後、窒素微加圧下、蒸留メタノール（300ミリリットル）を投入し、メタノール溶液を調製した。このメタノール溶液を、油浴中で攪拌しながら75℃に加熱した。次いで、濃塩酸75ミリリットルを、滴下漏斗より滴下しながら徐々に加えた後、引き続き、75℃で2時間、加熱攪拌を継続した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を、純水（100ミリリットル）で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式（15）のRの全てが水素原子であるカリックスー〔4〕ーレゾルシナレン（16g、収率40.2%）を得た。この化合物の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この化合物の平均直径は0.88nmであり、室温下でアモルファス状態であった。

#### 【0053】

##### （2）カリックスー〔4〕ーレゾルシナレン誘導体の合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換したジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した二口フラスコ（容量100ミリリットル）に、上記（1）で得られたカリックスー〔4〕ーレゾルシナレン（2.07g、3.8ミリモル）、炭酸カリウム（7.32g、30ミリモル）、18-crown-6（0.52g、0.94ミリモル）を封入し、窒素置換した。次いで、アセトン38ミリリットルを加えて溶液とした後に、tert-ブチルプロモアセテート（3.51g、18ミリモル）を加えて、窒素雰囲気下、75℃のオイルバス中で、24時間攪拌しながら加熱還流した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、反応溶液に氷水を注ぎ、1時間攪拌することにより白色沈殿を得た。これを濾別し、減圧乾燥することにより、上記式（15）のRの50%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、50%が水素原子であるカリックスー〔4〕ーレゾルシナレン誘導体の粗生成物（3.04g、収率80%）を得た。次いで、微量含まれる炭酸カリウムを除去するため、アセトン（10ミリリットル）に溶解し、酢酸水溶液（1モル／リットル、300ミリリットル）に注ぎ、白色結晶を得た。これを濾別、減圧乾燥することにより、精製した上記誘導体（2.58g、精製収率85%）を得た。この化合物の構造は、TGA（170℃付近で脱離したtert-ブチロキシカルボニルメチル基の重量）、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この化合物の平均直径は1.10nmであり、室温下でアモルファス状態であった。さらに、この化合物に含まれるカリウムイオンの量は、誘導結合プラズマ質量分析装置による定量分析の結果、1,000～1,500ppmであった。

#### 【0054】

##### （3）カリックスー〔4〕ーレゾルシナレン誘導体の精製

上記（2）で得られたカリックスー〔4〕ーレゾルシナレン誘導体（2g）を、1mol/Lに調整した酢酸水溶液（100mL）に投入し、室温下、懸濁状態で3時間攪拌した。これを濾過し、純水（100mL）で3回洗浄した。洗浄後の固体を80℃で減圧乾燥することにより酢酸水溶液で処理した誘導体を得た。

次に、事前にアセトン置換したカチオン交換樹脂（Amberlyst 15J-HG Dry、オルガノ製）をガラスカラムに詰め、そこに処理後の誘導体のアセトン溶液を通過させ、該アセトン溶液を減圧濃縮した後、超純水に投入することにより再沈殿を行い、さらに80℃で減圧乾燥することにより、イオン交換処理を行った誘導体を1.5g（精製収率75%）得た。これをフォトレジスト基材とした。この誘導体に含まれるカリウムイオンの量は、誘導結合プラズマ質量分析装置による定量分析の結果、0.5～1.5ppmであった。

#### 【0055】

##### 実施例2

##### 【フォトレジスト組成物】

実施例1で製造・精製した基材100重量部、（5-プロピルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）-2-メチルフェニルアセトニトリル（PAG）10重量部からなる固形分を、その割合が20重量パーセントとなるように、2-メトキシ

エタノール（溶媒）に溶解し、フォトレジスト溶液（フォトレジスト組成物）を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピコート（1,000rpm、60秒）し、90℃で180秒加熱することにより、膜厚1.2μmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、g線露光装置（ミカサ（株）製、M-1S（商品名））を用い、UV光を80mJ/cm<sup>2</sup>照射した。その後、100℃で60秒ベークし、0.25N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理した。被膜の膜厚の減少から溶解速度を計測した結果、1,350nm/秒であった。

【0056】

実施例3

【フォトレジスト組成物】

実施例2において、g線露光装置によるUV光の露光量を5mJ/cm<sup>2</sup>とした以外は、実施例2と同様に実施した。膜厚の減少から溶解速度を計測した結果、120nm/秒であった。

【0057】

比較例1

【フォトレジスト組成物】

実施例1（2）で製造したカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体を基材として100重量部、（5-プロピルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）-2-メチルフェニルアセトニトリル（PAG）20重量部からなる固形分を、その割合が20重量パーセントとなるように、乳酸エチル（溶媒）に溶解し、フォトレジスト溶液（フォトレジスト組成物）を調製した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピコート（1,000rpm、60秒）し、90℃で180秒加熱することにより、膜厚1.2μmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、上記のg線露光装置でUV光を100mJ/cm<sup>2</sup>照射した。その後、100℃で30秒ベークし、0.25N水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で処理した。膜厚の減少から溶解速度を計測した結果、28nm/秒であった。

【0058】

実施例4

【フォトレジスト組成物】

実施例1で製造・精製した基材100重量部、（5-プロピルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）-2-メチルフェニルアセトニトリル（PAG）20重量部からなる固形分を、その割合が20重量パーセントとなるように2-メトキシエタノールに溶解し、フォトレジスト溶液（フォトレジスト組成物）を調製した。このフォトレジスト溶液をシリコンウエーハ上にスピコート（1,000rpm、60秒）し、100℃で180秒加熱することにより膜厚1.2μmの被膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、上記のg線露光装置でUV光を照射した。その後、110℃で60秒ベークし、2.38wt%の水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で60秒処理した。UV光の露光強度を変化させることにより溶解度曲線を作成した。この曲線からレジストの感度とコントラストを見積もったところ、それぞれ19.2mJ/cm<sup>2</sup>、5.0であった。また、マスクを用いてUV光を5mJ/cm<sup>2</sup>照射したところ、6μmの線幅の画像を得ることができた。

【0059】

実施例5

【フォトレジスト組成物】

実施例1（2）において、炭酸カリウムとtert-ブチルプロモアセテートとの割合を4/5とした以外は、実施例1（2）と同様に実施し、上記式（15）のRの40%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、60%が水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン誘導体（平均直径：1.06nm、室温下でアモルファス状態）を合成し、実施例1（3）と同様の方法で精製したものを基材として用い、実施例4と同様の方法でフォトレジスト溶液を調製し、その感度曲線を作成した。その結果、この曲線

からレジストの感度を見積もったところ、 $10.0 \text{ mJ/cm}^2$  であった。

【0060】

実施例6

【フォトレジスト組成物】

実施例1(2)において、炭酸カリウムとtert-ブチルプロモアセテートとの割合を3/5の量とした以外は、実施例1(2)と同様に実施し、上記式(15)のRの27%がtert-ブチロキシカルボニルメチル基であり、73%が水素原子であるカリックス[4]ーレゾルシナレン誘導体(平均直径:1.00 nm、室温下でアモルファス状態)を合成し、実施例1(3)と同様の方法で精製したものを基材として用い、実施例4と同様の方法でフォトレジスト溶液を調製し、その感度曲線を作成した。その結果、この曲線からレジストの感度を見積もったところ、 $2.4 \text{ mJ/cm}^2$  であった。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明のフォトレジスト基材及びその組成物は、半導体装置等の電気・電子分野や光学分野等において好適に用いられる。

フロントページの続き

【要約の続き】

含む有機基、これらの基が繰り返された環状構造の有機基からなる中心構造であり、B～Dは、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、これらの反応性基を含む、炭素数1～50の脂肪族基、炭素数6～50の芳香族基、これらを同時に含む有機基、分岐構造からなる置換基であり、X～Zは、単結合又はエーテル結合であり、l～nは、 $l+m+n \geq 1$ を満たす0～5の整数であり、A～Dは、ヘテロ原子を有する置換基を含んでいてもよい。]

【選択図】       なし